Kritische Studien

über die

Bestimmungsmethoden des Stärkemehles in Vegetabilien, speciell Körnerfrüchten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hochlöblichen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Felix Goldmann

aus Ratibor.

Erlangen.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1887.

Kritische Studien

über die

Bestimmungsmethoden des Stärkemehles in Vegetabilien, speciell Körnerfrüchten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hochlöblichen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Felix Goldmann

aus Ratibor.

Erlangen.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0202

Für die Bestimmungen der Stärke in Vegetabilien giebt uns die Eigenschaft derselben, unter gewissen Bedingungen in Lösung zu gehen, ein geeignetes Mittel in die Hand. Diese Ueberführung in sogenannte „lösliche Stärke“ kann nach den bisherigen Erfahrungen erreicht werden durch längeres Kochen mit Wasser, durch Erhöhung der Temperatur des anzuwendenden Lösungsmittels oder auch durch Einwirkung eines höheren Atmosphären-Druckes auf die im Wasser suspendirte Substanz. In weiterer Linie sind die Umwandlung der Stärke mittelst Diastase in Maltose und Dextrin, sowie die Ueberführung der Stärke durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in Dextrose bei der Bestimmung des Stärkemehls als massgebend zu bezeichnen.

Die in der Literatur vorhandenen Arbeiten finden in nachstehender Uebersicht in ihren wichtigsten Repräsentanten zunächst Erwähnung.

Das Verhalten der Stärke zu Glycerin hat Zulkowsky[1]) studirt und gefunden, dass sich die Stärke darin beim Erhitzen auflöst und dabei in die in Wasser lösliche Modification übergeht. Den Verlauf der Einwirkung schildert er in folgender Weise:

„Wenn man in 1 Klgr. conc. Glycerins c. 60 grm. zerriebener Stärke einrührt und unter fortwährendem Umrühren erhitzt, so quellen zunächst die Stärkekörnchen auf. Wenn die Temperatur auf 130° gestiegen ist, so wird die Masse so dickflüssig, dass das Rühren nur mit Mühe fortgesetzt werden kann. Die Stärkekörner gehen in eine formlose Masse über, so dass das Ganze einen zähen, durchscheinenden Kleister bildet. Wird die Temperatur weiter gesteigert, so nimmt die Consistenz wieder ab und bei etwa 170°

1) K. Zulkowsky, Berliner Berichte XIII. 1395.

erscheint die Masse ganz dünnflüssig und alle Stärke ist gelöst. Erhitzt man schliesslich bis auf 190°, so dass das Glycerin in dichten Dämpfen wegzugehen beginnt, so ist die Stärke mehr oder weniger vollständig in die lösliche Modification übergegangen. Man kann dies erkennen," etc. etc.

Von einer anderen Seite hat Lenz diese Frage behandelt; er lässt nämlich das stärkehaltige Material, in diesem Falle schwarzen Pfeffer, mit verdünnter Salzsäure längere Zeit kochen und giebt hiezu folgende Vorschrift [1]):

„3—4 grmm. des Untersuchungs-Objectes werden in einem Kochkolben mit $^1/_4$ Liter dest. Wasser unter öfterem Umschwenken 3—4 Stunden stehen gelassen, alsdann abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen und das noch feuchte Pulver sofort wieder in den Kolben zurückgespült. Zum Kolben-Inhalt wird nun soviel Wasser gefügt, dass sich 200 ccm. Wasser im Kolben befinden, 20 ccm. officineller (25%) Salzsäure zugefügt, der Kolben mit einem ein etwa 1 Meter langes Rohr (als Rückflusskühler dienend) tragenden Kork verschlossen und unter öfterem Umschwenken genau 3 Stunden lang im lebhaft siedenden Wasser eines Wasserbades erhitzt. Hierauf wird nach vollständigem Erkalten in einen 500 ccm. Kolben filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, das Filtrat genau mit Natronlange neutralisirt und bis zur Marke aufgefüllt" etc. etc.

„Wie ersichtlich, beruht das ganze Verfahren auf der Ueberlegung, dass der Pfeffer von den gegenwärtig üblichen Surrogaten durch seinen hohen Stärkegehalt sich höchst characteristisch unterscheidet, während diese Surrogate selbst meist stärkefrei sind. Die Methode basirt also auf Inversion der Stärke und Bestimmung des gebildeten Zuckers.

„Nach den mitgetheilten Zahlen giebt bei dem beschriebenen Verfahren schwarzer Pfeffer etwa 52% der aschenfreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker, weisser Pfeffer fast 60%" etc. etc.

H. Röttger [2]) hat die Lenz'schen Vorschläge einer kritischen Prüfung unterzogen durch Untersuchung von 14 Pfefferproben und

---

1) W. Lenz, Ein Beitrag zur chemischen Untersuchung von Pfefferpulver. Fresenius, anal. Chemie XXIII. 501.

2) H. Röttger, Inauguraldissertation, Erlangen 1884 S. 220.

hiebei auf die grossen, ja enormen Schwankungen, in den gebildeter Zuckermengen aufmerksam gemacht, nicht minder auch auf die Bedenken dieser Methode für die Beurtheilung der Reinheit der Pfeffersorten hingewiesen.

Bungener und Fries[1]) haben gute Resultate erhalten, indem sie eine 1% Salicylsäurelösung verwendeten zur Bestimmung des Stärkegehaltes in der Gerste und in anderen Getreide-Arten; sie schlagen vor, die betreffenden fein gemahlenen Körner mit einer 1% Lösung von Salicylsäure in Wasser bei Siedetemperatur auszuziehen, und zwar sollen 4—5 grmm. mit 150 ccm. Lösung $^3/_4$ Stunden lang gekocht werden. Es soll auf diese Art alle Stärke in Lösung gehen und sie kann dann in der heiss filtrirten Flüssigkeit leicht durch Salzsäure völlig in Dextrose umgewandelt und als solche bestimmt werden.

O'Sullivan[2]) giebt zur Bestimmung der Stärke in Getreidearten eine Methode an, die im Principe der folgenden entspricht; nur lässt er zunächst durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln alle etwa störenden Substanzen entfernen und dann die Stärke durch Diastase in Lösung bringen.

Faulenbach[3]) hat nun eine Modification der Methode von Medicus[4]), welche auf der Wirkung der Diastase beruht, in Vorschlag gebracht. Der Medicus'sche Vorschlag geht bekanntlich dahin, die stärkemehlhaltige Substanz mit einem Malzinfus längere Zeit zu digeriren.

Faulenbach hat eine Verbesserung eingeführt, indem er eine Diastase-Lösung verwenden lässt, von der er angiebt, dass sie noch nach einem Jahre nichts an Wirksamkeit verloren hätte. Er theilt eine von Stutzer gegebene Vorschrift mit, der diese Diastase-Lösung in folgender Weise bereiten lässt: „$3^1/_2$ Kgrmm. frisches Grünmalz werden in einem Mörser zerstossen, mit einer Mischung von 2 Liter Wasser und 4 Liter Glycerin übergossen und unter bisweiligem Umrühren 8 Tage lang stehen gelassen; dann wird die Flüssigkeit von dem Unlöslichen abgepresst und filtrirt." —

1) Bungerer u. Fries, Repert. anal. Chem. III. 78.
2) C. O'Sulivan, Journal of the chemical society 45, 1.
3) Faulenbach, Zeitschrift für physiologische Chemie VII. 512.
4) Medicus u. Schwab, Fresenius anal. Chem. 1880, 223.

Die Methode von Märcker basirt bekanntlich auf Ueberführung der Stärke in ihre lösliche Modification unter Anwendung von Druck. Die Substanz wird unter Zusatz von 0,25% Weinsäure oder Milchsäure mit Wasser im Reischauer'schen Druckfläschchen auf 112—115° erhitzt. An Stelle der Druckfläschchen empfiehlt Maercker [1]) den Soxhlet'schen Dampftopf, und Zipperer hat bei Benützung desselben sehr genaue Resultate erhalten. Zipperer [2]) hat durch zwei Muencke'sche Brenner im Innern des Topfes die Temperatur auf 140—150° (= 4 Atmosphären Druck) gebracht und hat während $3^1/_2$ Stunden durch Regulirung der Wärmezufuhr die Temperatur auf dieser Höhe erhalten. Er hat nach Entleerung des Dampfes die noch heisse Flüssigkeit mittelst Saugpumpe durch ein Papierfilter filtrirt und dasselbe ausgewaschen. Nach der Inversion bestimmte er den Zuckergehalt durch Titriren mit Fehling'scher Lösung im Reischauer'schen Sterne. —

Diese verschiedenen Methoden beruhen — wie schon angegeben — einerseits auf Umwandlung der Stärke in ihre lösliche Modification, auf Ueberführung derselben in Maltose und Dextrin, wie auch auf der Bildung von Dextrose durch Invertiren.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Hilger bin auch ich dieser Frage näher getreten und beabsichtige mit Folgendem einen Beitrag zur Bestimmung des Stärkemehles in Vegetabilien, speciell in Körnerfrüchten zu liefern.

Durch eingehende Versuche wurde folgende Frage zu beantworten versucht:

Sind die bisherigen Methoden der Stärkemehlbestimmung zuverlässig und deren Resultate überhaupt geeignet, für die Stärkemehlbestimmungen in Vegetabilien, speciell Körnerfrüchten benützt zu werden?

Für die Versuche wurde zunächst schwarzer Pfeffer gewählt; einmal deshalb, weil gerade dieser für einzelne der oben citirten Arbeiten Verwendung fand, dann aber auch, weil besonders der Pfeffer, der häufig in gepulvertem Zustande in den Handel gebracht wird, sehr leicht Verfälschungen ausgesetzt ist, und es interessant

---

1) Maercker, Spiritusfabrication 1883.

2) Zipperer, Repert. anal. Chemie 1886 Nr. 52.

erschien, bestimmte Zahlen über die in der Literatur zwischen 15—50% schwankenden Stärkemengen im Pfeffer zu erhalten.

Der Pfeffer, der in ganzen Körnern vorlag, wurde von den Stengeln und Unreinigkeiten durch Auslesen befreit. Nachdem die Körner mit Wasser, zuletzt auf dem Siebe abgewaschen, wurden sie bei 100° getrocknet und auf einer Gewürz-Mühle zu grobem Pulver, das etwa dem käuflichen Pfefferpulver glich, gemahlen. Dieses im Luftbade bei 100° eine Stunde lang, dann über Schwefelsäure während drei Stunden getrocknete Pulver fand für die folgenden Versuche Verwendung.

2 grmm. desselben wurden drei Stunden lang am Rückflusskühler mit 200 ccm. Wasser gekocht. Der mit kochendem Wasser ausgewaschene Rückstand zeigte eine grosse Menge nicht angegriffener Stärkezellen.

Durch länger andauerndes Kochen werden demnach die Stärkezellen nicht genügend gelockert und ihr Inhalt geht nicht in Lösung. Da richtige Resultate hierdurch nicht erhalten werden können, wurde zum Erhitzen im Soxhlet'schen Dampftopfe übergegangen.

4 grmm. desselben groben Pulvers wurden in ein starkwandiges Glas (Medizinglas) eingetragen, 150 ccm. Wasser hinzugefügt und im Dampftopfe einem Drucke von $1^1/_2$ Atmosphären ausgesetzt. Die Zeitdauer betrug für die erste Flasche $^1/_2$ Stunde, für die übrigen je $^1/_2$ Stunde mehr. Die hierbei resultirenden trüben Lösungen filtrirten durch Papier und Asbest sehr langsam. Die Anwendung der Saugpumpe ergab keine besseren Resultate. Es wurde ein Heisswassertrichter für die Filtration benutzt; anfangs lief wohl die Lösung ziemlich gut hindurch, bald aber stockte auch hier die Filtration. Das rückständige ausgewaschene Pulver wurde microscopisch untersucht, nachdem chemisch im Filtrate Stärke nicht mehr nachzuweisen war, und zeigte noch viele nicht angegriffene Stärkezellen, besonders in den gröberen Theilen des Pulvers.

Es wurde deshalb ein ganz feines Pulver durch Absieben hergestellt (auf 26 mm. = 1 Zoll des Siebes kommen 140 Oeffnungen) und mit diesem der Process wiederholt. Auch hier wurde nach zweistündiger Dauer der Einwirkung ein Rückstand erhalten, der im Vergleich mit dem des gröberen Pulvers nur noch wenige intacte

Stärkezellen enthielt. In Anbetracht dass einerseits die Filtration sehr schlecht vor sich ging, anderseits die Extraction keine vollständige war, wurde zu den weiteren Versuchen eine kleinere Menge des feinen Pulvers verwendet — 0,5 bis 1,0 grmm. —; der Druck wurde auf 2 bis $2^1/_2$ Atmosphären erhöht und die Wirkung desselben in halbstündigen Intervallen beobachtet. Nach einer Stunde waren im ausgewaschenen Rückstande — in dessen Filtrate Jod keine Bläuung mehr hervorrief — noch viele Stärkezellen unter dem Microscope nachzuweisen. Erst nach $2^1/_2$stündiger Einwirkung war der Rückstand davon frei.

Für die weiteren Bestimmungen wurde nun der Druck auf $2^1/_2$ Atmosphären und die Einwirkungs-Zeit auf $2^1/_2$ Stunde festgesetzt.

Zur Verwendung gelangte weniger als 1,0 grmm. des feinen Pulvers. Nach $2^1/_2$ Stunden aus dem Dampftopfe herausgenommen, wurde die in den Flaschen überstehende Flüssigkeit mittelst Pipette abgehoben, der Bodensatz mit kochendem Wasser geschüttelt und nach dem Absetzenlassen desselben die überstehende Flüssigkeit auf's Neue abgehoben. Diese Auswaschung wurde noch mehrere Male mit kleineren Mengen kochenden Wassers wiederholt, und nun resultirte ein Rückstand, der mittelst Saugpumpe durch einen Soxhlet'schen Trichter filtrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen auch microscopisch Stärkezellen nicht mehr aufwies. Mit Absicht wurde die Filtration durch Papier umgangen, da es bekannt ist, dass das Filtrirpapier immer kleinere Mengen der Stärke zurückhält, die sich nur schwer oder gar nicht auswaschen lässt. Die Filtrate wurden auf ein bestimmtes Volumen gebracht (400 ccm.), ein aliquoter Theil davon entnommen (100 ccm.), invertirt, neutralisirt und die gebildete Dextrose gewichts-analytisch nach Allihn bestimmt. Es wurde in einem schwarzen Pfeffer (Penang) hiernach gefunden (5 Bestimmungen einer Sorte):

I.

Schwarzer Pfeffer, Penang, von Gehe & Comp., Dresden.

Nr. 1	lieferte	an	Stärke	29,25%
Nr. 2	„	„	„	29,07%
Nr. 3	„	„	„	28,88%
Nr. 4	„	„	„	29,07%
Nr. 5[1])	„	„	„	29,97%.

1) Nr. 5 wurde im Reischauer'schen Sterne ausgeführt.

Es war nicht uninteressant zu erfahren, welche Zahl bei einer Einwirkung von 4 Atmosphären bei einer Dauer von $3^1/_2$ Stunden würde erhalten werden. Deshalb wurde der gleiche Pfeffer, dessen mittlerer Gehalt 29,07% an Stärke betrug, diesem Drucke ausgesetzt und nach $3^1/_2$ Stunden resultirte nun eine Zahl, die nach Umrechnung auf Stärke 37,3% entsprechen würde.

Ein anderer schwarzer Pfeffer, wiederum sehr fein pulverisirt und durch Auslesen, Abwaschen und Trocknen wie der vorige behandelt, wurde $2^1/_2$ Stunden lang einem Drucke von $2^1/_2$ Atmosphären ausgesetzt. Mit diesem wurde gleichfalls die Filtration durch Papier versucht und auch einmal im Heisswassertrichter durchgeführt. Trotzdem nun das Filter sehr gut ausgewaschen war, wurde — wie die Jodreaction bewies — im Papier viel Stärke zurückgehalten. Die resultirende Zahl mag auch dafür sprechen: es wurde nämlich nur 11,9% Stärke gefunden; hingegen unter Umgehung der Filtration durch Papier:

II.

Schwarzer Pfeffer, Penang, von Duvernoy, Stuttgart.

Nr. 1	lieferte	an	Stärke	23,04%
Nr. 2	„	„	„	23,13%
Nr. 3	„	„	„	24,03%
Nr. 4	„	„	„	24,01%
Nr. 5	„	„	„	23,85%.

Die Durchschnittszahl aus diesen fünf Untersuchungen ist 23,6%. Derselbe Pfeffer ergab nun bei $3^1/_2$ stündiger Einwirkung von 4 Atmosphären Druck 45,8% reducirende Substanz, auf Stärke umgerechnet.

Eine andere Sorte schwarzen Pfeffers (Penang) lieferte folgende Zahlen:

III.

Schwarzer Pfeffer, Penang, von Büdingen, Frankfurt.

Nr. 1	lieferte	an	Stärke	22,14%
Nr. 2	„	„	„	22,32%
Nr. 3	„	„	„	22,59%
Nr. 4	„	„	„	21,96%
Nr. 5	„	„	„	22,59%.

Auch dieses Pfefferpulver, dessen mittlerer Stärke-Gehalt 22,32% beträgt, wurde mit 4 Atmosphären behandelt; es resultirten 44,1% auf Stärke umgerechnet.

IV.

Schwarzer Pfeffer, Singapore, Büdingen

ergab folgende Zahlen:

Nr. 1 an Stärke 25,39%
Nr. 2 „ „ 25,24%
Nr. 3 „ „ 24,98%.

Die gleichen Versuche wurden mit weissem Pfeffer vorgenommen. Dieser wurde ebenfalls ausgelesen und fein pulverisirt. Verwendet wurde c. 1,0 grmm. desselben. Nach zweistündiger Einwirkung von $2^1/_2$ Atmosphären, ja schon bei 2 Atmosphären-Druck wurde erhalten:

V.

Weisser Pfeffer, nicht bezeichnet, Gehe & Comp., Dresden.

Nr. 1 an Stärke 53,32%
Nr. 2 „ „ 52,92%
Nr. 3 „ „ 52,65%.

Eine zweite Sorte weissen Pfeffers ergab folgenden Stärke-Gehalt:

VI.

Weisser Pfeffer, Penang, Büdingen.

Nr. 1 an Stärke 56,79%
Nr. 2 „ „ 56,88%
Nr. 3 „ „ 56,88%.

VII.

Weisser Pfeffer, Penang, Duvernoy.

Nr. 1 an Stärke 52,20%
Nr. 2 „ „ 52,02%
Nr. 3 „ „ 51,95%
Nr. 4 „ „ 52,06%.

Da anzunehmen war, dass die Bestandtheile der Pfefferfrucht neben der vorhandenen Stärke, welche durch die Behandlung mit Wasser bei Anwendung von Atmosphären-Druck in Lösung gehen, die Zuverlässigkeit der Wirkung der Fehling'schen Lösung beeinträchtigen, wurde der unter II bezeichnete schwarze Pfeffer, dessen Durchschnitts-Gehalt an Stärke mit 23,61% festgestellt wurde, mit absoluten Alkohol ausgekocht. Die Extraction war nach viermaliger Wiederholung innerhalb 6 Stunden beendet. Die Extractionsrückstände wurden nun, wie oben angegeben, bei $2^1/_2$ Atmosphären-Druck behandelt.

Erhalten wurde

Nr. 1 an Stärke 33,24%
Nr. 2 „ „ 33,45%.

Es geht aus diesem Versuche hervor, dass für eine richtige Stärke-Bestimmung eine vorherige vollständige Extraction des Materials mit Alcohol vorzunehmen ist und zwar mit absolutem Alcohol.

Die Versuche mit Pfeffer wurden hiemit abgeschlossen und eine weitere Versuchsreihe mit Zimmt vorgenommen.

Als Material dienten gewöhnlicher Cassiazimmt, sowie einige Proben Ceylonzimmt, aus London bezogen. Durch das oben schon verwendete feinmaschige Sieb wurden die betr. Proben geschlagen und das erhaltene Pulver hierauf mit einem Gemische von Alcohol und Aether (4 : 1) so lange ausgekocht, bis das Filtrat nach dem Eindampfen keinen Rückstand mehr lieferte, der mit Wasser aufgenommen auf Kupferlösung noch reducirend wirkte. Es war diese Extraction nach 6stündigem Kochen unter stündlicher Erneuerung des Lösungsmittels erreicht, wobei zu bemerken ist, dass die Extraction nicht im Soxhlet'schen Extractionsapparate, sondern durch Erhitzen des Pulvers mit dem Extractionsmateriale mit Anwendung eines Rückflusskühlers geschah. Nachdem das Pulver zunächst im Wassertrockenschranke, sodann im Luftbade bei 100° und über Schwefelsäure getrocknet worden, wurde dasselbe zu folgenden Versuchen verwendet:

1,0 bis 1,5 grmm. des Pulvers wurden mit 150 ccm. Wasser im Soxhlet'schen Dampftopfe einem Drucke von einer Atmosphäre ausgesetzt und bei diesem Drucke eine Stunde lang er-

halten. Es resultirte ein Rückstand, der nicht frei von Stärkezellen war. Bei gleicher Zeitdauer wurde der Druck auf $1^1/_2$ bis 1,8 und 2 Atmosphären erhöht. Schon bei $1^1/_2$ Atmosphären wurde nach dieser Zeit ein ziemlich stärkefreier Rückstand erhalten, der bei Einwirkung von 1,8 Atmosphären auch nicht mehr eine Spur Stärke zeigte. Es wurde nun für die weiteren Bestimmungen der Druck auf 2 Atmosphären und die Zeitdauer der Einwirkung auf eine Stunde festgesetzt und nach dieser Methode folgende Zahlen erhalten:

I.

Zimmt, sogen. Holzzimmt, eine geringe Sorte.

Nr. 1 an Stärke 5,04%
Nr. 2 „ „ 4,90%
Nr. 3 „ „ 5,04%.

Auf 4 Atmosphären $3^1/_2$ Stunden lang erhalten gab dieser Zimmt 14,49% auf Stärke umgerechnet.

Dieser Zimmt zeichnet sich — wie aus der Tabelle zu ersehen — durch einen besonders hohen Aschengehalt aus.

II.

Ceylon-Zimmt, aus London,

lieferte bei 2 Atmosphären-Druck:

Nr. 1 an Stärke 11,11%
Nr. 2 „ „ 10,98%
Nr. 3 „ „ 10,98%
Nr. 4 „ „ 10,97%.

III.

Ceylon-Zimmt, London,

Nr. 1 an Stärke 21,76%
Nr. 2 „ „ 21,96%
Nr. 3 „ „ 21,73%.

Dieser Zimmt gab bei Einwirkung von 4 Atmosphären während nur einer Stunde 23,4% auf Stärke umgerechnet.

IV.

Ceylon-Zimmt, London,

Nr. 1 an Stärke 8,64%
Nr. 2 „ „ 8,81%
Nr. 3 „ „ 8,74%.

Gerade beim Zimmt, bei dem die Differenzen nur unbedeutende sind, zeigt es sich, dass der Druck von 2 Atmosphären schon ausreichend ist, um Stärke nach Einwirkung von nur einer Stunde in die lösliche Modification überzuführen.

Die bei 4 Atmosphären erhaltenen Zahlen, die an und für sich schon einen Beleg für die Unzweckmässigkeit der Verwendung eines hohen Druckes bieten, mögen durch folgenden Versuch eine weitere Bestätigung finden:

Nelkenpulver, das bekanntlich stärkefrei ist, wurde am Rückflusskühler mit Alcohol-Aether (4 : 1) so lange ausgekocht [1]), bis die farblose, abfiltrirte Flüssigkeit, eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen auf Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirend wirkte. Es war diese Extraction gewöhnlich nach 6—7 stündiger Dauer vollständig erreicht (5 Mal wurde der Zusatz von Alcohol-Aether erneuert). Das restirende Pulver wurde noch einige Male mit (zu gleichen Theilen) verdünnten Alcohole, zuletzt mit Wasser und — weil das Wasser nach längerem Kochen und öfterem Erneuern immer noch gefärbt erschien — mit Wasser, dem $^1/_2$% Kalilauge (1 : 1) zugesetzt ward, dann mit reinem Wasser bis zur Farblosigkeit des Lösungsmittel gekocht.

Der Rückstand wurde getrocknet, gewogen und mit Sand verrieben. Nach zweistündiger Einwirkung von $2^1/_2$ Atmosphären und nach der Inversion wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, deren Reductionswerth 0,38% Stärke entsprach; dasselbe Pulver ergab nach $3^1/_2$stündiger Einwirkung eines Druckes von 4 Atmosphären 2,60% — also etwa das siebenfache.

1) Die 12stündige Extraction im Soxhlet'schen Apparate genügte nicht; es resultirte nach dieser Zeit ein Rückstand, dessen Reductionswerth auf Stärke berechnet 14,4% betrug.

Nach diesem Resultate besteht kein Zweifel darüber, dass bei Anwendung von zu hohem Drucke, speciell von 4 Atmosphären, Cellulose und verwandte Stoffe eine Auflockerung und Lösung erfahren und hiedurch selbstverständlich die Einwirkung der Säure später zu hohe Stärkemengen liefern muss. Dieselbe Fehlerquelle besitzen auch, wie in noch höherem Masse, alle jene Stärkebestimmungsmethoden, welche vorschlagen, die betreffenden Vegetabilien mit verdünnten Säuren hohen Temperaturen längere Zeit auszusetzen.

Zur weiteren Bestätigung der Brauchbarkeit der bisher angewendeten Methode wurde eine Mischung von Stärke mit extrahirtem Zimmtpulver, dessen Gehalt an Stärke bekannt war, hergestellt. Diese Mischungen enthielten c. 10% und c. 20% Stärke. Der Gehalt der letzteren ward ebenfalls vorher bestimmt. Die c. 10% Mischung, die an Stärke (als solche) 8,12% enthielt, ergab nach Abzug der im Zimmt enthaltenen Stärke (das Mittel aus drei Bestimmungen mit 8,73% angenommen):

Nr. 1 an Stärke 7,82%
Nr. 2 „ „ 8,02%
Nr. 3 „ „ 7,95%.

Die c. 20% Mischung lieferte anstatt 19,49%

Nr. 1 an Stärke 19,30%
Nr. 2 „ „ 19,18%
Nr. 3 „ „ 19,24%.

Es wird hierzu bemerkt, dass nach einstündiger Einwirkung des Druckes die Flaschen aus dem Dampftopfe herausgenommen und mit Korken geschlossen durchgeschüttelt wurden, um darauf noch eine Stunde unter einem Drucke von 2,5 Atmosphären zu stehen. —

Möge nun eine kritische Betrachtung über die verschiedenen Vorschläge zum Zwecke der Bestimmung des Stärkemehles auf Grund der gemachten Erfahrungen gestattet sein.

Was einer Verwendung von Glycerin, dessen Temperatur nach Zulkowsky's Vorschlage einige Zeit auf 190° erhalten werden müsste, im Wege steht, ist die Thatsache, dass bei einer so hohen Temperatur nicht allein Stärke, sondern auch Cellulose gelöst wird. Auch zeigte bei den ausgeführten Versuchen das verwendete reine

Glycerin nach längerem Erhalten auf 190° eine allerdings ganz unbedeutende Reductions-Fähigkeit auf Fehling'sche Lösung. Der hierbei resultirende Fehler (es reducirten 100 grmm. Glycerin, das $^1/_2$ Stunde lang auf 190° erhitzt war, eine nur sehr geringe Menge Kupfer, das auf Zucker berechnet nicht mehr als 0,001634 grmm. betrug) ist zu unwesentlich und dürfte vollständig vernachlässigt werden.

Der Lenz'sche Vorschlag hat oben bereits Erwähnung und kritische Behandlung erfahren.

Gegen eine Verwendung von Mineralsäuren spricht sich auch ferner Francke[1]) aus, indem er angiebt, dass ein Ueberführen der Stärke in Dextrose mit Hülfe von Salz- oder Schwefelsäure deshalb nicht ausführbar ist, weil sich dabei auch ein Theil der Cellulose in Traubenzucker verwandelt — und bestätigt damit die bekannte Thatsache.

Ebenso spricht sich S. Carvey[2]) gegen eine Verwendung von Salzsäure aus.

Versuche über Stärkebestimmungen mit Salzsäure wurden deshalb auch nicht gemacht; es wurde indessen mit Anwendung organischer Säuren eine Reihe von Untersuchungen vorgenommen. Verwendung zu denselben fand ein fein pulverisirtes Pfefferpulver. Es fand analog dem Lenz'schen Vorschlage ein dreistündiges Kochen mit $^1/_2$ % Weinsäure und $^1/_2$ % Salicylsäure-Lösung statt; ebenso mit 1% Lösungen. In beiden Fällen war im Rückstande noch Stärkemehl zu finden — bei den 1% Säuren allerdings nur vereinzelte Zellen. Die Differenzen, die jedoch bei Verwendung der letzteren eintraten — es wurden 18, 21 und 24% erhalten — deuten darauf hin, dass einerseits nicht alle Stärke invertirt wurde, andrerseits vielleicht auch wechselnde Mengen von Cellulose — je nach dem Zustande, indem sie gerade vorhanden — gelöst wurden.

Die Stärkebestimmungsmethoden mit Anwendung von anorganischen oder organischen Säuren, dürften daher kaum noch eine Rolle spielen.

Es hat nun Faulenbach mit einer haltbaren Diastase-Lösung

1) Francke, Zeitschrift für Spiritus-Industrie 1882. 306.

2) S. Carvey, american. Journal f. Pharm., 1887. Febr.

uns ein Mittel in die Hand gegeben, bei Verwendung dessen er in sehr kurzer Zeit Stärke in Lösung gebracht hat. Er selbst hat die Wirkungsweise dieser nach der Stutzer'schen Vorschrift dargestellten Lösung in der Weise festgestellt, dass er in einen Stärkekleister, der $^1/_2$ % bis 15% Stärke enthielt, einige Tropfen dieser Lösung brachte und den Kleister bei 60° digerirte. Faulenbach giebt nun an, dass bereits nach einer halben Stunde 13 grmm. von den verwendeten 15 grmm. gelöst war. Sei es nun, dass das Grünmalz, das zur Darstellung der Diastase-Lösung Verwendung fand, nicht die gleichen Eigenschaften besass, als das von Faulenbach verwendete, sei es dass die Lösung, die erst eine Woche nach ihrer Fertigstellung in Gebrauch gezogen wurde, unwirksam war — kurz, für unsre Zwecke war die Lösung nicht zu verwerthen. Der Versuch ward wiederholt und von einer neu hergestellten Lösung 15 Tropfen einem 1% Stärkekleister zugesetzt und digerirt. Nach einer Stunde war indessen die Lösung eine unvollkommene und nicht filtrirbar.

Um ein Pfefferpulver, dessen Stärkewerth bekannt war, nach dieser Methode auf seinen Gehalt zu prüfen, wurde 1 grmm. dieses Pulvers mit 150 ccm. Wasser eine Stunde lang gekocht, nach dem Abkühlen bis auf 60° mit 15 Tropfen Diastase (von welcher Lösung 13 Tropfen 0,001 Zucker enthielten) eine Stunde lang digerirt. Der grösste Theil der Lösung wurde abgehoben, der Rest mit kochendem Wasser verdünnt und die Filtration durch ein Soxhlet'sches Filter mittelst Saugpumpe bewerkstelligt. Nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser wurde auf 300 ccm. aufgefüllt und davon ein bestimmtes Volumen (100 ccm.) zur Zuckerbestimmung benützt, nachdem die Lösung invertirt war. Abgesehen nun davon, dass das erhaltene Resultat ein schlechtes war, differirten auch noch die beiden Bestimmungen untereinander um 3,5% — 14,6% und 18,1% — Stärke. Die Differenzen erklären sich daraus, dass der Rückstand noch recht viele nicht angegriffene Stärkezellen zeigte. Es mag zugegeben werden, dass bei Verwendung eines guten Grünmalzes auch gute Resultate erhalten werden können; es frägt sich aber noch, ob zu jeder Zeit und an jedem Orte ein derartiges Grünmalz zu erhalten sein wird, wie es die Darstellung einer Diastase-Lösung, die wirksam sein soll, erfordert. Zippe-

rer [1]) giebt auch an, dass die von ihm bereitete Diastase-Lösung schon nach kurzer Zeit sich in ihrer Fermentwirkung sehr abgeschwächt zeigte, ja nach 4 Wochen dieselbe beinahe vollständig verloren hatte.

Gegen die Maercker'sche Methode, d. i. die Verwendung von Druckfläschchen, ist Maercker selbst aufgetreten, indem er empfiehlt, anstatt dieser den Soxhlet'schen Dampftopf zu benützen. Einerseits ist das für die constante Temperatur in Vorschlag gebrachte Paraffinbad wegen seines lästigen Geruches, dann aber auch das Arbeiten mit dem Druckfläschchen selbst, dessen Deckgläschen oft genug in Folge des ungleichen Druckes der Klemmschrauben zu springen pflegt, nicht geeignet, der Methode in den Laboratorien Freunde zu verschaffen.

Die Mittheilung von Zipperer giebt nach vorliegenden Versuchen zu nachstehenden Bemerkungen Veranlassung:

Das von Zipperer befolgte Verfahren hat zunächst zwei Fehler aufzuweisen. Der erste besteht darin, dass sehr schnell, wenn man nicht mit Heisswassertrichter filtrirt, Stärke beim Filtriren auf dem Filtrirpapier zurückbleibt, die die Filtration sehr erschwert; der zweite aber und grössere zeigt die Schattenseiten des Arbeitens mit zu hohem Drucke: es geht nämlich bei 4 Atmosphären-Druck nicht allein Stärke, sondern auch Cellulose in Lösung, die bei der Inversion sich in Zucker spaltet und das Resultat erhöht. Immerhin bleibt es zu verwundern, dass Zipperer bei einem weissen Pfeffer, der doch naturgemäss einen höheren Stärke-Gehalt besitzen muss als ein schwarzer Pfeffer, nicht mehr als 17% Stärke gefunden hat. —

Auf Grund der bei den oben geschilderten Versuchen gemachten Erfahrung dürfte es gerechtfertigt erscheinen, nachstehende Methode der Stärkebestimmung in Vegetabilien, speciell Körnerfrüchten festzustellen:

a) Schwarzer Pfeffer.

Die zur Verwendung gelangenden Pfefferkörner werden durch Sieben vom Staube etc. oberflächlich getrennt. Die Körner werden

1) Zipperer, Repert. anal. Chem. 1886 Nr. 52.

ausgelesen, mit kaltem Wasser in einer Schaale, zuletzt auf dem Siebe abgewaschen und auf Filtrirpapier abgetrocknet. Nachdem sie darauf während zwei Stunden bei 100° getrocknet worden, werden sie in einer Gewürzmühle zu grobem Pulver gemahlen, im eisernen Mörser zerrieben und das Pulver durch ein sehr feinmaschiges Sieb (auf 26 mm. = 1 Zoll kommen 140 Oeffnungen) gebracht. Um eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, muss der zu den Versuchen gelangende Pfeffer vollständig fein zerrieben und durchgesiebt sein, d. h. es darf nicht etwa der Rückstand, der aus gröberem Pulver besteht, verworfen werden. Nachdem dieses Pulver genau gemischt, wird es mit absolutem Alcohol so lange ausgekocht, als noch das Filtrat eingedampft einen Rückstand liefert. Nach der Filtration wird das Pulver eine Stunde lang im Wassertrockenschranke, während einer Stunde im Luftbade, darauf drei Stunden über Schwefelsäure getrocknet.

c. 1,0 grmm. dieses Pulvers werden in einer starkwandigen Medizinflasche (200 ccm. fassend) mit 150 ccm. destillirten Wasser übergossen, durchgeschüttelt und im Soxhlet'schen Dampftopfe $2^1/_2$ Stunden bei 2 1/2 Atmosphären Druck (vom Momente an gerechnet, da das Manometer diesen Druck anzeigt) stehen gelassen. Durch Auslöschen der Flamme (Müencke'schen Brenner) erreicht man in kurzer Zeit ein Sinken des Manometers auf den ursprünglichen Stand. Man hebt vorsichtig das Ventil und öffnet erst den Topf, nachdem der Dampf vollständig abgeblasen worden. Von dem Pulver, das sich in der Flasche zu Boden gesetzt, wird mittelst Pipette die überstehende klare Lösung abgehoben, auf den Rückstand 50 ccm. kochendes Wasser gegossen, kräftig geschüttelt und nach dem Absetzenlassen und jedesmaligen Abheben der Flüssigkeit der gleiche Process noch zwei Mal wiederholt. Den Rest bringt man auf einen Soxhlet'schen Trichter, dessen innerer Durchmesser c. 4 ctm. beträgt und dessen Boden mit geschabten Asbest belegt ist, verbindet ihn mit einer Saugpumpe und wäscht den Rückstand mit kochendem Wasser aus. Man untersucht diesen microscopisch und setzt event. das Auswaschen fort. Das Volumen des erkalteten Gemisches wird auf 400 ccm. gebracht, davon 100 ccm. entnommen und mit 5 ccm. Salzsäure (p. sp. 1,125) versetzt. Man lässt im kochenden Wasserbade, nachdem das Gefäss mit

einem Rückflusskühler versehen, während drei Stunden stehen, filtrirt von den ausgeschiedenen Farbstoffen, Eiweisskörpern etc. ab und neutralisirt sehr genau mit einer Natronlauge, die zweckmässig auf die Säure eingestellt ist, unter Zusatz von drei Tropfen Lacmustinctur. Je nach dem Gehalte der Lösung an Dextrose, die man vorher titrimetrisch bestimmen kann, wird die berechnete Menge Fehling'scher Lösung hinzugesetzt, indem man von dieser einen kleinen Ueberschuss von 5 ccm. noch hinzufügt. Vom Momente des Siedens an gerechnet (vortheilhaft ist die Verwendung eines Muencke'schen Brenners) lässt man fünf Minuten lang kochen und bestimmt die Dextrose aus dem reducirten Kupfer nach der Allihn-schen Tabelle, und aus dieser die Stärke nach der Formel

$$9{,}01 : 10 = x : \text{gefundener Dextrose } \left(\frac{9{,}01}{10}\right).$$

b) Weisser Pfeffer.

Für diesen genügt die Einwirkungsdauer von 2 Stunden bei 2,2 Atmosphären-Druck.

c) Zimmt.

Derselbe wird nach dem Pulverisiren mit einem Gemische von Alcohol-Aether (4 : 1) ausgekocht, so lange noch das Filtrat einen Rückstand hinterlässt. Für die Ueberführung der Stärke genügt hier eine Dauer von einer Stunde bei Einwirkung von 2 Atmosphären Druck.

Mit Bezug auf die Inversion sei bemerkt, dass dieselbe schon nach $^1/_2$ stündigem Stehen im kochenden Wasserbade beendet war und die resultirenden Zahlen keine grossen Abweichungen zeigten. Trotzdem wurde nach Sachse's Vorschrift[1]) vorgegangen und die Erhitzung im Wasserbade am Rückflusskühler auf 3 Stunden erhöht. Nach dieser Zeit ist die Umwandlung eine vollkommene d. h. keine Abänderung des Verhältnisses, welches zwischen Wasser, Säure, Zeit und Wärme besteht, vermag aus einem bestimmten Gewichte Stärke mehr Dextrose zu erzeugen, als nach Einhaltung obiger Regeln erzeugt wird[1]).

1) Sachse, Fresenius anal. Chem. XVII. 231.

Auch Salomon[1]) empfiehlt die von Sachse gegebene Methode zur Ueberführung der Stärke in Zucker als vorzügliche.

Eine etwas grössere Menge an Salzsäure — sie entspricht der von Faulenbach vorgeschlagenen — wurde deshalb verwendet, weil auch der nur annähernde Gehalt der Gewürze an Stärke nicht bekannt war.

Die Neutralisation der Säure muss sehr genau sein und empfiehlt es sich, die Natronlauge darauf einzustellen und der Zuckerlösung einige Tropfen Lacmustinctur zuzusetzen. Vor Eintritt der eigentlichen Blaufärbung wird die Lösung schon dunkler gefärbt. Diese dunklere Färbung wurde als Endreaction betrachtet.

Die Bestimmung der Dextrose mittelst Fehling'scher Lösung geschah gewichts-analytisch; die titrimetrische Methode konnte nur zur Orientirung dienen. Bei der Titrir-Methode selbst wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Die Filtration durch ein dreifach zusammengelegtes Filterchen ist ungenau und nur zur Orientirung geeignet, weil kleine Mengen Kupferlösung zurückgehalten werden, die sich mit Wasser nicht auswaschen lassen. Schütze[2]) hat dafür in letzter Zeit mit Zahlen einige Belege gegeben. Ein Filter von 9 cm. Durchmesser (von Rieckmann, Hannover), das mit Salzsäure und Salpetersäure ausgezogen war, ergab, nachdem es mit Fehling'scher Lösung (zu gleichen Theilen mit Wasser verdünnt) gefüllt und mit $^3/_4$ Liter Wasser ausgewaschen war, einen Verbrennungs-Rückstand von 0,0005 CuO; dasselbe Filter, nicht mit Säure ausgewaschen, hielt 0,0006 CuO zurück. Bei einem Filter gleicher Grösse (von Schleicher-Schüll)[3]) war dagegen Kupfer nur noch qualitativ nachzuweisen.

Die Methode, behufs Erkennung der Endreaction einen Tropfen der mit Fehling'scher Lösung versetzten Zuckerlösung auf ein doppeltes Stück Filtrirpapier zu bringen und nach dem Durchdringen auf der Rückseite der zweiten Papierlage mit Ferrocyankalium und Essigsäure zu betupfen, ist ungenauer als das Versetzen des

1) F. Salomon; Repert. anal. Chem. I, 274.

2) Schütz, R., Pharm. Centralhalle.

3) Die Filter sind mit Flusssäure ausgezogen.

Filtrates, das durch ein dreifaches Filter lief, mit den gleichen Reagentien. Es sollte in einem Pfeffer die Stärke bestimmt werden. Die Fehling'sche Lösung war mit gleichen Theilen Wasser verdünnt. Bei Verwendung von 4,2 ccm. der Dextrose-Lösung war nach der Filtration durch ein dreifaches Filter mit Ferrocyankalium noch deutliche Färbung merkbar; dieselbe war hingegen nach der Tüpfelmethode schon bei Verbrauch von 4,0 ccm. zweifelhaft.

Schwefelammonium gab ganz unzureichende Resultate.

Die Umrechnung der Dextrose auf Stärke geschah nach der Formel $111 : 100 = 100 : x$; $x = 90{,}09$, abgerundet 90,1 und zwar auf Grund des Vorschlags von Salomon. Derselbe [1]) hat Versuche mit Kartoffelstärke, deren Zusammensetzungen nach der Sachse'schen Inversions-Methode genau bestimmt war, angestellt, um zu ermitteln wie viel Zucker sich bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure bildet und daraus einen Schluss auf die Zusammensetzung der Stärke zu ziehen. Er kam dabei unter Berücksichtigung des von ihm sorgfältig festgestellten Rotationsvermögens und Reductionsverhältnisses der Dextrose zu dem Resultate, dass aus 100 Theilen wasserfreier Stärke fast genau 111,11 Theile wasserfreier Dextrose gebildet worden, was der Umsetzungsgleichung

$$C^6H^{10}O^5 + H^2O = C^6H^{12}O^6$$

entspricht etc.“

1) Salomon, Repert. anal. Chem. I. 374.

Es schien von Interesse, von den hier benützten Gewürzproben Aschenbestimmungen vorzunehmen und die Löslichkeitsverhältnisse der Asche in Salzsäure festzustellen, deren Resultate folgen:

Nr.	Gewürz - Art	Bezeichnung	Asche	100 Theile Asche enthalten in Salzsäure unlösliche Bestandtheile
I	Schwarzer Pfeffer	Penang	3,65 %	1,39 %
II	„ „	„	4,83 „	0,95 „
III	„ „	„	4,65 „	0,92 „
IV	„ „	Singapore	3,96 „	1,00 „
V	Weisser Pfeffer	?	1,14 „	0,37 „
VI	„ „	Penang	1,84 „	1,62 „
VII	„ „	„	2,95 „	1,69 „
VIII	Zimmt	Holz-Zimmt	4,01 „	4,68 „
IX	„	Ceylon	2,52 „	0,19 „
X	„	„	2,57 „	0,17 „
XI	„	„	2,36 „	0,17 „

Uebersicht über die Resultate der vorgenommenen Stärke- und Aschebestimmungen.

Nr.		Gewürz-Art	Bezeichnung	Bezugsquelle	Stärke %	Asche %	100 Theile Asche geben in Salzsäure unlöslichen Rückstand %
I	1	Schwarzer Pfeffer	Penang	Gehe & Cie.	29,25	3,65	1,39
	2	„	„	„	29,07		
	3	„	„	„	28,88		
	4	„	„	„	29,07		
	5	„	„	„	29,97		
II	1	„	„	Duvernoy,	23,04	4,83	0,95
	2	„	„	„	23,13		
	3	„	„	„	24,03		
	4	„	„	„	24,01		
	5	„	„	„	23,85		
		Derselbe extrahirt					
	1	„	„	„	33,45	5,62	0,98
	2	„	„	„	33,24		
	3	„	„	„	33,18		
III	1	Schwarzer Pfeffer	„	Büdingen	22,14	4,65	0,92
	2	„	„	„	22,32		
	3	„	„	„	22,59		
	4	„	„	„	21,96		
	5	„	„	„	22,59		
IV	1	Schwarzer Pfeffer	Singapore	„	25,39	3,96	1,00
	2	„	„	„	25,24		
	3	„	„	„	24,98		
V	1	Weisser Pfeffer	?	Gehe & Cie.	53,32	1,14	0,37
	2	„	„	„	52,92		
	3	„	„	„	52,65		
VI	1	Weisser Pfeffer	Penang	Büdingen	56,79	1,84	1,62
	2	„	„	„	56,88		
	3	„	„	„	56,88		

Nr.		Gewürz - Art	Bezeichnung	Bezugsquelle	Stärke %	Asche %	100 Theil Asche geben in Salzsäure unlöslichen Rückstand %
VII	1	Weisser Pfeffer	Penang	Duvernoy	52,20	2,95	1,69
	2	„	„	„	52,02		
	3	„	„	„	51,95		
	4	„	„	„	52,06		
VIII	1	Zimmt	Cassia-Zimmt	von hier	5,04	4,01	4,68
	2	„	„	„	4,90		
	3	„	„	„	5,04		
IX	1	„	Ceylon	London	11,11	2,52	0,19
	2	„	„	„	10,98		
	3	„	„	„	10,98		
	4	„	„	„	10,97		
X	1	„	Ceylon	„	21,76	2,57	0,17
	2	„	„	„	21,96		
	3	„	„	„	21,73		
XI	1	„	Ceylon	„	8,64	2,36	0,17
	2	„	„	„	8,81		
	3	„	„	„	8,74		